

軟 X 線吸収分光を用いた Au_4Co_2 六核錯体からなるイオン性固体の 電子状態評価

Local Electronic states of Au_4Co_2 Hexanuclear Complexes by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

今野 巧^a, 山田 美穂子^a, 吉成 信人^a, 山神 光平^b, 関山 明^b, 山中 恵介^c, 片山 真祥^d,
家路 豊成^c

Takumi Konno^a, Mihoko Yamada^a, Nobuto Yoshinari^a, Kohei Yamagami^a, Akira Sekiyama^b,
Keisuke Yamanaka^c, Misaki Katayama^d, Toyonari Yaji^c

^a大阪大学大学院理学研究科, ^b大阪大学大学院基礎工学研究科, ^c立命館大学総合科学技術研究機構
SR センター, ^d立命館大学生命科学部

^aGraduate School of Science, Osaka University, ^bGraduate School of Engineering Science, Osaka University,
^cThe SR Center, Ritsumeikan University, ^dCollege of Life Sciences, Ritsumeikan University

e-mail: konno@chem.sci.osaka-u.ac.jp

Au_4Co_2 六核錯体からなるイオン性固体は、過酸化水素の不均化による酸素発生反応に対して、結晶面に依存する触媒活性を示す。この反応の反応機構を明らかにするために、Co $L_{2,3}$ 端、S K 端の軟 X 線吸収分光により Au_4Co_2 六核錯体イオン性固体の Co および S の局所的電子状態を観測した。その結果、部分電子収量法、部分蛍光収量法の同時測定により、Co の電子状態は深さに依存し、結晶表面に触媒活性 Co 二価種が存在することが明らかとなった。

An ionic crystal consisting of Au_4Co_2 hexanuclear complex catalyzes disproportionation of hydrogen peroxide to oxygen and water in heterogeneous conditions. We observed local electronic states of Co and S in the ionic crystals by Co $L_{2,3}$ -edge and S K-edge soft X-ray absorption measurements to study the catalytic reaction mechanism. Measurements in the total electron yield, partial electron yield, and partial fluorescence yield modes revealed the depth dependency of electronic states of Co.

Keywords: Metal Complex Ionic crystal, Co $L_{2,3}$ -edge XAS, S K-edge XAS, PEY, PFY, Oxidation state

背景と研究目的

遷移金属錯体からなる触媒では中心金属イオンの電子状態が反応活性に大きく影響する。固体の界面において反応を触媒する不均一触媒は、耐久性が高く産業的需要が高い。しかしながら、一般的な分光分析ではバルクの状態を観測し、不均一触媒表面における金属イオンの局所的な電子状態を観測することは難しいため、界面における反応機構の検討は困難である。

最近我々は、 Au_4Co_2 六核錯体からなるイオン結晶 $[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4]\text{Cl}_2$ (**[1]** Cl_2 , dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, D-pen = D-penicillamate) を合成し、報告している。^[1] 結晶**[1]** Cl_2 は過酸化水素の不均化による酸素発生反応に対して結晶面に依存する不均一触媒活性を示すことがわかった。このような触媒反応では一般に Co の 2 価種が 3 価種よりも高い活性を示すことから、結晶**[1]** Cl_2 の高い触媒活性は Co の 2 価種の存在を示唆したが、結晶**[1]** Cl_2 のバルクサンプルの Co の酸化数は 3 価であった。そこで、我々は結晶界面における局所的な Co の電子状態を観測するために、全電子収量法(TEY)、部分電子収量法(PEY)、部分蛍光収量法(PFY)による Co $L_{2,3}$ 端の軟 X 線吸収分光(XAS)の同時測定を行った。また、S K 端 XAS により S の電子状態を観測した。

実験

立命館大学 SR Center BL-10とBL-11の軟X線を用いて $[\text{Au}_4\text{Co}(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4]\text{Cl}_2$ のCo $L_{2,3}$ 端($h\nu = 770 \sim 810$ eV), S K端($h\nu = 2460 \sim 2510$ eV)X線吸収分光を行った。測定試料はキャリアに貼り付けた導電性テープ上に薄く広げ、TEY、PEY、PFYの同時測定から電子状態の深さ依存性を観測した。

また、X線入射時間依存性、測定場所依存性がないことから得られたスペクトルは試料の劣化が抑えられた本質的なデータであることを確認した。エネルギー分解能はおよそ500 meVであり、室温で測定を行った。

結果、および、考察： Fig. 1 に PEY、PFY 各測定モードで測定して得られた[1]Cl₂ の Co L_{2,3} 端の吸収スペクトルを示す。数千 Å 程度の深さの表面を観測する PFY では、780 eV に Co の低スピン 3 価種に帰属される L₃ 端吸収ピークが観測された。^[2] 一方、50Å 程度のより浅い表面を観測する PEY では 780 eV の L₃ 端吸収ピークの低エネルギー側に肩吸収 A が見られた。この肩吸収 A は Co の低スピン 2 価種に帰属された。このように、結晶[1]Cl₂ の Co の電子状態は深さ依存性を示し、表面に局所的に Co の 2 価種が存在することが明らかとなった。また、X 線入射時間依存性および測定場所依存性がなかったことから、軟 X 線照射による試料の劣化はなく、得られたスペクトルが本質的なデータであることを確認した。

上記の結果から、結晶[1]Cl₂ 中の Co はバルクでは触媒活性の低い低スピン 3 価種が主成分であるが、表面に局所的に存在する高スピン 2 価種により結晶[1]Cl₂ の高い触媒活性を理論づけることができた (Fig. 2)。このことは反応機構検討の上で非常に重要な知見であり、推定反応機構の理論計算結果と合わせて論文および学会発表で報告している。

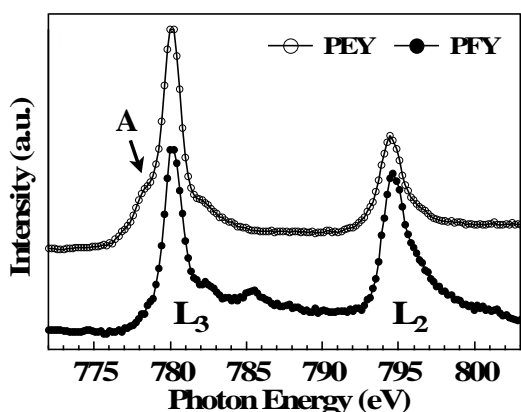


Fig. 1. Observed Co L_{2,3}-edge XAS spectra of [1]Cl₂ in the PEY and PFY modes at room temperature.

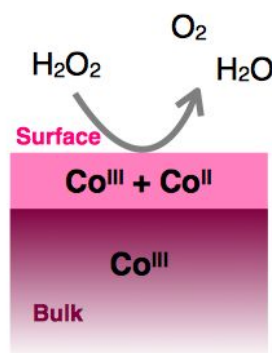


Fig. 2. The estimated oxidation states of Co in the bulk and at the surface of [1]Cl₂.

参考文献

- [1] R. Lee, A. Igashira-Kamiyama, M. Okumura, T. Konno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2013**, 86, 908.
 [2] K. Yamagami, H. Fujiwara, S. Imada, T. Kadono, K. Yamanaka, T. Muro, A. Tanaka, T. Itai, N. Yoshinari, T. Konno, and A. Sekiyama, “Local 3d Electronic Structures of Co-Au Multinuclear Complexes with Medicinal Molecules Probed by Soft X-ray Absorption”, submitted; arXiv:1603[^]2016, arXiv:1603.04590v1 [cond-mat.mtrl-sci].

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ①Mihoko Yamada, Sai Prakash Maddara, Koji Harano, Eiichi Nakamura, Tomoyoshi Suenobu, Takumi Konno, “Catalase-like Catalytic Activity of Charge-Separated Type Ionic Crystals Consisting of an Au⁴Co^{III}₂ Hexanuclear Complex Cation”, 錯体化学第 66 回討論会、1C-01、福岡大学 七隈キャンパス、2016/9/10~9/12 (発表済)
 ②M. Yamada, N. Yoshinari, N. Kuwamura, T. Saito, S. Okada, S. P. Maddala, K. Harano, E. Nakamura, K. Yamagami, K. Yamanaka, A. Sekiyama, T. Suenobu, Y. Yamada, and T. Konno, “Heterogeneous Catalase-like Activity of Gold(I)-Cobalt(III) Metallosupramolecular Ionic Crystals”, *Chem. Sci.*, in press. DOI: 10.1039/C6SC04993A.